

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 48-26822

(43)Date of publication of application: 09.04.1973

(21)Application number: 46-60288 (71)Applicant: TORAY INDUSTRIES, INC.

(22)Date of filing: 11.08.1971 (72)Inventor: SUZUKI MASA HARU

(54) COATING COMPOSITION

Claim:

Coating composition composed of (A) 100 parts by weight of a partial hydrolyzed tetraalkoxy silicon, (B) 50-400 parts by weight of a partial hydrolysis condensate of alkyltri-alkoxysilane and (C) 0.1-5.0 parts by weight of an alkali metal thiocyanate.



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (4)

後記号なし

46.8.11 昭和 年 月 日

特許庁長官

井 土 武 久
佐々木 学 殿

発 明 の 名 称 コーティング用組成物

発 明 者

住 所 滋賀県草津市矢橋町字岩田 550-33
氏 名 鈴木 正 治 (外 2 名)

特許出願人

郵便番号

1103

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称

(315) 東 株 式 会 社
佐々木 廣田 精一 郎

代 理 人

郵便番号

1103

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

氏 名

東 株 式 会 社 内
〔TEL (270) 0111〕
(6503) 篠 田 巖

添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 願 書 副 本
- (3) 委 任 状

同時出願の特許願に添付した委任状を援用する

照合済

方 式 審 査

- 1 通
- 1 通
- 1 通

特許庁
46.8.11
出願第二願
告 示

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

コーティング用組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(A) 部分加水分解された四アルコキシケイ素

100部、(B)アルキルトリアルコシランの部分加水分解縮合物50～400部、(C)チオシアン酸アルカリ金属塩0.1～5.0部からなるコーティング用組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はプラスチック製品、その他の表面硬質、耐溶剤性などの表面特性を向上させるためのコーティング用組成物に関するものである。

一般にプラスチックは軽くて、成形、着色等が容易であり、耐衝撃性が強いなどの長所をもっているため各種の成形品として多量に用いられている。しかしその反面大きな欠点として表面の硬質が不十分のためひつかき傷がつきやすく、また汚れやすいこと、あるいは溶剤に侵されて膨潤溶解による変形がしやすいことなどが

①特開昭 48-26822

④公開日 昭48.(1973) 4.9

②特願昭 46-60288

②出願日 昭46.(1971) 8.11

審査請求

有

(全5)

庁内整理番号

⑤日本分類

7144 48
6532 48
6248 45

24 C012
24 F0
2511D8

挙げられる。これらの欠点の改良手段として、従来から、ポリケイ酸と有機ポリマからなるコーティング剤あるいはアルキルトリアルコシラン加水分解物を用いてプラスチックの表面に硬い被膜を形成させてこの欠点をカバーする試みが数多く提案されている。しかしながらこのような組成物を用いる方法は一般にキュ温度が高く(130～170℃)熱可塑性樹脂の加工には不適當でありまた耐熱水性が悪いと種々の欠点があり、広く実用化されるにはつていない。

本発明者は、このような欠点をなくすとともに本来の目的である表面硬度を上げるなど表面特性を向上させるために種々検討の結果、プラスチックその他の基材の表面に部分加水分解された四アルコキシケイ素、アルキルトリアルコシランの部分加水分解縮合物、およびチオシアン酸アルカリ金属塩からなる組成物により実用性のすぐれた被膜が得られることを見した。

本発明に言う四アルコキシケイ素とはアルコキシ基がメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものであるが、特に四ブトキシケイ素が好適である。

四アルコキシケイ素の部分加水分解物としては、四アルコキシケイ素のアルコール溶液に対して四アルコキシケイ素の30%以上の水で加水分解させるように0.1規定の希塩酸を加え、通常室温で数時間加水分解および熟成させたものが適当である。

本発明のアルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物とは、アルキルトリアルコキシシランを部分加水分解して縮合させたものであつて、良好な結果を得るためにはかなりの分子量まで縮合を進めておくことが望ましい。なお、アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解物はアルキルトリクロルシランと少量の水を含有するアルコールとの反応によつて得られるほか、一旦合成、精製して得られるアルキルトリアルコキシシランの加水分解によつても製

(3)

並びに他の添加物を共通に溶解する溶剤のうちから任意に選択することができる。通常はアルコール特に低級脂肪族アルコールと、かなり高沸点のケトン、エーテル、アルコール系などの溶剤との混合物がよい結果を与える。

本発明による上記組成物の溶液をプラスチック製品などの表面に塗布し、次いでその表面を加熱することにより、表面上に硬くて透明、且つ耐熱水性、耐薬品性のよい被膜が形成される。

溶液の塗布の手段としては成形品を溶液に浸漬する方法、ロール、スプレー、流し塗り等のいかなる方法によつても可能であり、均一な塗膜が得られる。また加熱温度は従来の表面処理法で行われる温度よりかなり低温でよく、90℃前後で1時間程度加熱すれば、被処理面には硬くて透明な被膜が形成され、その表面硬度は著るしく向上する。

以上述べた操作によつてプラスチック製品の表面にきわめて強固な被膜を形成させることにより強い摩擦に対してもほとんど傷がつかず、

造し得る。ここでアルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどであり、またアルコキシとはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのものである。

本発明に言うチオシアン酸アルカリ金属塩とはチオシオン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウムなどであるが、好ましくはチオシアン酸ナトリウムが用いられる。

本発明の組成物の組成比は次のような範囲にあるのが望ましい。

- | | |
|------------------------------|----------|
| (A) 四アルコキシケイ素の部分加水分解物 | 100部 |
| (B) アルキルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物 | 50~400部 |
| (C) チオシアン酸アルカリ金属塩 | 0.1~5.0部 |

なお、塗布後の塗膜の平滑性を向上させるためにさらに界面活性剤を添加することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとオキシアルキレンオキサイドとのブロックまたはグラフト共重合体などの添加が有効である。

本発明の組成物は適当な溶剤に溶解して用いられるが、溶剤としては上記本組成物の各成分

(4)

しかも90℃^後の温度でキュアリングが行なえるのでポリメチルメタクリレート等の耐熱性の低い樹脂にも処理を施すことが可能である。被塗物としては紙、木材などにも適用できるほか、金属、セラミックスなどの表面改質用としても有用である。

以下に実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1

次の4種類の溶液または溶剤を(1)~(4)の順序に混合した。

- (1) 四ブトキシケイ素40gを26gのエチルアルコールに溶解した後、0.1規定塩酸水溶液を14g添加し、室温で数時間以上熟成させた溶液
- (2) n-ブチルアルコール40g
- (3) メチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物12g(ここでメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物は次のようにして合成した:

約0.5%の水を含むメチルアルコール500ml

を室温で撈拌しながら、これへメチルトリクロルシラン 200 ml を除々に滴下する。滴下後 2~3 時間さらに撈拌を続けた後、溶液に乾燥空気を送入して溶液内の塩化水素ガスを除去するとともに未反応のメチルトリクロルシランとメチルアルコール (約 100 ml) を除去すると溶液が二層に分離する。そしてその下層を分取してさらに無水炭酸ナトリウムにより脱水、脱塩化水素を行なうことにより、得られる。)

- (4) チオシアン酸ナトリウムの 1.23 重量 %
n-ブチルアルコール溶液 32 g

以上の (1)~(4) を混合後よく撈拌してから、ポリメチルメタクリレート樹脂板に流し塗りして余剰の液を振り切り電気乾燥器中、90℃で1時間キュアリングを施した。

得られたコーティング物の組成比は

- | | |
|------------------------------------|------|
| (A) 部分加水分解された四 ^{ブトキシ} ケイ素 | 100部 |
| (B) メチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物 | 95部 |
| (C) チオシアン酸ナトリウム | 3.1部 |

(7)

してのチオシアン酸ナトリウムの添加量は実施例 1 と同じ) それぞれの塗膜を評価した結果を次表に示す。

となる。このコーティング物は鉛筆硬度 9 H でスチールウールで強く摩擦して傷のつかない透明平滑なものであり、80℃の温水に数時間浸漬しても硬度、外観とも全く変化が認められなかった。

実施例 2

実施例 1 における (2) の n-ブチルアルコールをメチルイソブチルケトン 40 ml に変えても同様な良好なコーティング物が得られた。

実施例 3

実施例 1 のメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物の代りに、精製品として入手できる東レシリコーン株式のメチルトリメトキシシランを部分加水分解させたものを用いてワニスを調合し、90℃1hr の条件で硬化させた。

メチルトリメトキシシランに対し、加水分解に用いる a 1 規定塩酸の量を種々変化させて撈拌し、得られる部分加水分解物溶液と、実施例 1 で用いた四ブトキシケイ素部分加水分解溶液との配合比を変えたワニスを調合し (硬化剤と

(8)

比		四ブトキシケイ素部分加水分解物とメチルトリメトキシシラン部分加水分解物との重量比								
メチルト リメトキシ シラン100g に対する 0.1N塩酸量	評価 項目	2 / 1			1 / 1			1 / 2		
		焼付後 の外観	鉛筆 硬さ	耐熱水性 80℃ 1hr	焼付後 の外観	鉛筆 硬さ	耐熱水性 80℃ 1hr	焼付後 の外観	鉛筆 硬さ	耐熱水性 80℃ 1hr
3 3	gr	ヒビワレ	7 H	変化なし	くもりあり	9 H	変化なし	くもりあり	7 H	変化なし
2 6		"	8 H	"	ヒビワレ	"	ヒビワレ	"	8 H	"
2 0		"	9 H	"	良 好	"	"	"	"	"
1 3		"	9 H	"	"	"	ヒビワレ	良 好	9 H	"
7		"	"	"	ヒビワレ	"	"	"	"	密着力低下

(1 0)

0.1 N 塩酸 1 3 g / 1 0 0 g メチルトリメト
キシシランでの部分加水分解物を四ブトキシケ
イ素部分加水分解物に対し2倍量(重量)添加
した組成が外観、硬度、耐熱水性とも良好であ
った。

6. 前記以外の発明者

滋賀県 ^{オオツシノヤマ} 大津市 園山 2 丁目 1 3 - 1

タニ 谷 クロ タカノ

特許出願人 東 レ 株 式 会 社

代 理 人 篠 田



滋賀県 大津市 園山 2 丁目 1 3 - 1

ナカ 中 ムラ 村 テン 哲 オ夫

補、正書

明細書中

昭和 47. 2. 7
年 月 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許願才 60288 号

2. 発明の名称

コーティング用組成物

3. 特許出願人住所・名称

デウオク ニホンシムマナ
東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
トク
(315) 東レ株式会社
代表者 藤 吉 次 英

4. 代理人住所・氏名

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
東レ株式会社内
電話 (270) 0111
(6503) 篠 田 巖

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

「特許請求の範囲の欄」及び
「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

特許請求の範囲

「(A)加水分解された四アルコキシケイ素100
B、(B)アルキルトリアルコキシシランの加水分解
混合物50~400部、(C)チオシアン酸アルカリ
塩0.1~5.0部からなるコーティング用組成
物。」

- (1) 特許請求の範囲を別紙のごとく補正する。
(2) 才2頁15行目、同頁17行目、才3頁5行
目、同頁11~12行目、同頁13行目、同頁
16行目、才4頁11行目、同頁12行目、才
6頁16行目、同頁18行目、才7頁18行目
同頁19行目、才8頁11行目、同頁14行目
同頁18行目、同頁19行目、才10頁表中の
1行目(2箇所)、才11頁2行目および同頁
3行目の
「部分」

をいずれも削除する。

